

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 52-207712

(40) Date of publication of application : 12.09.1987

(51) Int.Cl. C01B 33/162
C12C 11/00(21) Application number : 61-047847 (71) Applicant : FUJI DEBUISON KAGAKU KK
KIRIN BREWERY CO LTD(22) Date of filing : 05.03.1986 (72) Inventor : OKAMURA KATSUTOSHI
EZAKI YASUO
MATSUZAWA KOICHI
ASANO KATSUHIKO

(54) HYDROUS SILICA GEL FOR STABILIZING BEER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled hydroous silica gel generating no turbidity during storage of beer even for a long period exerting no influence on other characteristics of beer by regulating the specific surface area, pore volume, mean pore size, water content, and pH, controlled to respective specified range.

CONSTITUTION: The hydroous silica gel for stabilizing beer has 630W720m²/g specific surface area, 0.9W1.6ml/g pore volume, 50W120 μ angst; mean pore size, and 7825wt% (basing on the weight of the wet material) water content, having further 6.0W8.0pH in the state of 5% w/w suspension. By using the silica gel, colloidal components contained in the beer such as proteins, polyphenol, etc., are adsorbed and removed effectively without impairing the race, flavor, frothiness, etc., of the beer. As the result, superior beer causing no turbidity due to coldness or permanent turbidity even if it is stored for a long period is obtid.

④特許公報(B2)

平3-27483

④Int. Cl.³
C 01 B 33/154
C 12 C 11/00

識別記号

序内整理番号
6670-4C
8828-4B

④④公告 平成3年(1991)4月16日

発明の説明 (全10頁)

④発明の名称 ビールの安定化処理用含水シリカゲル

④特願 昭61-47847

④公開 昭62-207712

④出願 昭61(1986)3月5日

④昭62(1987)9月12日

④発明者 河村 勝利 愛知県名古屋市守山区上志段味字白鳥954番地の1

④発明者 江崎 康夫 愛知県春日井市中央台3丁目1番2号

④発明者 松沢 幸一 埼玉県富士見市鏡源西3丁目15番20号

④発明者 浅野 克彦 群馬県高崎市片岡町3丁目14番19号

④出願人 富士デバイソン化学株式会社 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

式会社

④出願人 親睦麦酒株式会社 東京都渋谷区神宮前6丁目28番1号

④代理人 弁理士 足立 勉

審査官 足立 法也

1

2

④特許請求の範囲

1 ビールの安定化処理に使用する比表面積630～720m²/g、細孔容積0.9～1.5m³/g、平均細孔径50～120Å及び含水量7～25重量% (質量基準)で、且つ、5%水懸濁液とした場合pHが6.0～8.0であることを特徴とする微細なビールの安定化処理用含水シリカゲル。

発明の詳細な説明

【産業上利用分野】

本発明はビールの混濁安定性を改善するためのビールの安定化処理用含水シリカゲルに関するものであり、詳しくは、例えば壇(缶或いは樽)詰されたビールが長期保存された場合でも、濁りが発生することのない良質なビールを提供するための遮光材としての含水シリカゲルに関するものである。

【従来技術とその問題点】

ビールは大麦(の麦芽)及びホップを主原料とする発酵製品であるが、淡色ビールの場合、そのこはく色で輝きのある透明な外観も大きな商品特性の一と/orつている。しかし、ビールの安定性が不十分な場合は、壇(缶或いは樽)詰後長期保存された場合や、飲用に供しようとして冷された時

に混濁を生じ製品価値が損なわれるという問題がある。

この混濁には、ビールを8℃近くに冷却した時に生じ、20℃に加温すると再び溶解する寒冷混濁、また、ビールを20℃に加温しても、もはや溶解しない永久(または酸化)混濁、更に、ビールが凍結したり、凍結に近い温度(-5℃)で保管された場合に発生する凍結混濁がある。このうち、ビールの製品価値を左右するものは寒冷混濁と永久混濁であり、これらの混濁はビール成分の変化によつておこるもので、ある種の蛋白質やポリフェノール等のコロイド成分が会合して発生するものである。また、この傾向はポリフェノールが酸化されると蛋白質との親和性が増すことから、ビール保存期間が長くなる程、濁りの程度が強くなる。これらの蛋白質やポリフェノール等のコロイド成分は原料の大麦やホップに由来するものでビールに普遍的な成分であり、ビールである限りこの問題がある。

そこで、ビールの混濁を防止するには、これらの混濁原因となるコロイド成分をビール中から減らすことが必要であるが、従来、かかる目的のため、例えば、パパインやタンニン酸、PVPP

(PolyVinylPolyPyrrolidone) やシリカゲル等の混濁防止(安定化処理)剤にてビールを処理する方法が一般に採用されていた。なかでも、シリカゲルはビールの香味や泡その他の品質への影響が少ないので広く使用されている。

例えば、英國特許第938153号では、比表面積200~400m²/g、細孔容積0.6~1.2ml/g、細孔径60~150Å、5%水懸濁液pH4.5~7.0を有する酸処理されたシリカキセロゲル、更に英國特許第98175号では比表面積200~600m²/g、細孔容積0.5~1.5ml/g、細孔径40~180Å、5%水懸濁液pH4.0~8.0を有する酸処理されたシリカキセロゲルのビール清澄時での使用を開示している。また、英國特許第1279250号では、比表面積700~1200m²/g、細孔容積0.7ml/g以上、平均細孔径25~80Åのシリカキセロゲルのビール清澄時での使用を開示しており、英國特許第1215928号では、比表面積700m²/g以上、平均細孔径30~120Å、5%水懸濁液pH1.5~2.0を有するシリカヒドロゲルのビール清澄時での使用を開示している。しかしながら、上述のような公知のシリカキセロゲル又はシリカヒドロゲルの場合には、ある程度の効果は得られるものの、未だ十分に満足できるものとは言えなかつた。要するに、シリカゲルの場合、その製造条件により種々の物性値の異なるものが得られるが、これをビールの安定化処理に適用する場合には、その基本原理は、

1. 表面シラノール基による混濁原因コロイド成分の一つである蛋白質(或いはそれとポリフェノールの会合物)の選択的吸着除去、
2. 細孔構造及び細孔径分布に基づく、ゲルパーキューション的機構による混濁形成原因物質の選択的捕捉除去、によるものであるので、ビール処理に適したシリカゲルの各物性値を細かく選択する必要がある。

【発明の課題と解決手段】

本発明者等は上記実情に鑑み、ビールの安定化処理に適したシリカゲルにつき種々、検討した結果、ある特定範囲内に制御された比表面積、細孔容積、平均細孔径及び含水、更に、酸を有するシリカゲルを用いた場合、ビールの蛋白質安定化処理に最も適し、しかも、ビールの風味、香味、泡などのビール本来の特性も損なわれることを見い出し本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明するに、本発明の含水シリカゲルは、比表面積830~720m²/g、好ましくは550~650m²/g、細孔容積0.9~1.5ml/g、好ましくは1.0~1.4ml/g、平均細孔径50~120Å、好ましくは60~100Å、含水量7~25重量%、好ましくは8~13重量% (重量基準) であり、しかも、5%水懸濁液とした場合のpHが6.0~8.0を有する微細な含水シリカゲルである。

すなわち、本発明は、厳密に制御された比表面積、細孔容積、平均細孔径、含水量及びpHを有する特定の物性値の含水シリカゲルであり、これを用いることにより、ビールの風味、香味、泡などのビール特性を損なうことなく、ビール中に含まれる蛋白質やポリフェノール等のコロイド成分を効率的に吸着除去することができ、その結果、たとえ長期保存した場合でも、寒冷混濁及び永久混濁の発生しない良好なビールを得ることができるのである。このような効果は本発明のシリカゲルを用いることによる特有の効果であり、上述の公知のシリカキセロゲルやシリカヒドロゲルの場合に比較して著しく優れたものであるが、もし、本発明で特定する各物性値がその範囲外であるときには、期待するレベルの効果は得られない。

本発明で特定する「含水シリカゲル」と公知の「シリカキセロゲル」又は「シリカヒドロゲル」とはその構成において明確に異なるものである。この点に関しては、詳しくは、[RALPH K. ILLER "THE CHEMISTRY OF SILICA" A Wiley-Interscience Publication] を参照すれば明らかであるが、これらの物性的区分を簡単に説明する。一般的に湿式製造法によるシリカゲルは、1~100μmの非多孔性非晶質なシリカコロイド粒子が互いにシロキサン結合によって結合した三次元網目構造より成つてゐるものであり、單位重量を構成するシリカコロイド粒子個々の表面積の総和が比表面積であり、これらシリカコロイド粒子の三次元網目により取囲まれた空間が細孔容積である。例えば、シリカゲルがケイ酸ナトリウム水溶液と硫酸より調製される場合、ケイ酸ナトリウムの加水分解によりモノケイ酸Si(OH)₄が生成し、更に、モノケイ酸の脱水結合によりコロイド次元のポリケイ酸粒子が形成され板状物質、いわゆるシリカゾルとなる。この際、コロイド粒子の大きさは、SiO₂濃度、塩濃度及びpH等によ

(3)

特公 平3-27483

5

6

り影響を受ける。シリカゲル中の個々のコロイド粒子は、その後、凝集して三次元網目構造を形成し、遂に、シリカゲルは流動性を失い、ゼラチン状のかたまりとなる。この状態のものを「シリカヒドロゲル」と呼び、包含するケイ酸ナトリウムと硫酸より生成する硫酸ナトリウムを水洗処理等により除去すれば初期シリカヒドロゲルに依存する量の水と二酸化ケイ素及び他の微量成分より成り、一般的製法では、約70%の水分と約30%の二酸化ケイ素より成っている。かくの如き、「シリカヒドロゲル」を脱水したものが「シリカキセロゲル」である。シリカヒドロゲルの特徴は、コロイド粒子三次元網目構造の空間（すなわち細孔容積）が、完全に水により満されていて乾燥による脱水の進行に伴つて、その空間、すなわち、細孔容積が、収縮（減少）していく事である。この現象はシリカヒドロゲル中のコロイド粒子の結合が強固なものではない為、水の蒸発の際の気液界面での表面張力に基づく収縮力によりコロイド粒子の充填状態が変化する為に生じるものである。シリカヒドロゲルの細孔容積[Vp]は次式により示される。

$$Vp = \frac{W_{H_2O}}{100 - W_{H_2O}} \times \frac{W_{H_2O}}{H_2O} \quad [\text{ml/g}]$$

(W_{H₂O} : シリカヒドロゲルの混量基準含水量 [%])

第1図は、上式に基づく、脱水時の含水量と細孔容積の関係を示すグラフであるが、シリカヒドロゲルは一定の含水量まで脱水されれば、もはや、コロイド粒子の充填状態は一定に固定され細孔容積は変化しなくなり、（もはや第1図のようなグラフは成立しなくなる）この時点でシリカキセロゲル構造が形成される。BARBYによれば、Gタイプキセロゲル（比表面積△350m²/g、細孔容積△1.0~1.2ml/g）の場合、含水量50%付近で、Sタイプキセロゲル（比表面積△800m²/g、細孔容積△0.4ml/g）の場合、含水量29%付近でキセロゲル構造が形成されるとしている。（D. BARBY "CHARACTERIZATION OF POWDER SURFACE" P - 376 ~ 378, ACADEMIC PRESS参照）

また、表面積を細孔容積と同様、シリカヒドロゲルからシリカキセロゲル構造が形成されるまで減少する。これは、コロイド粒子表面上で細孔内

水分を媒体とした低分子量ケイ酸の溶解及び析出が生じ、表面形状が変化する為であり、更には、脱水時の収縮力によりコロイド粒子の三次元的充填状態が変化する為であるが、この表面積減少の度合は、脱水時の温度、時間、圧等により影響を受ける。従つて、脱水時にシリカヒドロゲルの平均細孔径も変化する。すなわち、平均細孔径[dap]は次式より算出されるが、

$$dap = \frac{40000 \times Vp}{As} \quad [\text{Å}]$$

(As: 比表面積 [m²/g])

脱水時の細孔容積の大きな減少に比べて、比表面積の減少は極めて小さい為、平均細孔径は、シリカキセロゲル構造が形成されるまで徐々に減少する。例えば、シリカヒドロゲルの比表面積が800m²/gでほぼ一定であるとする、含水量が70%から40%まで減少した場合、水で満されている細孔容積は、2.3ml/gから0.67ml/gまで減少し、平均細孔径は、184Åから54Åまで減少する事になる。

すなわち、「シリカヒドロゲル」と「シリカキセロゲル」の区別は「シリカヒドロゲル」とは、脱水の過程で細孔容積、比表面積ともに減少し、常に細孔内が水で満された構造的に不安定な状態を有し、「シリカキセロゲル」とは、完全脱水により強固なコロイド粒子三次元網目構造（シリカキセロゲル構造）が形成され、再水和、再脱水によつても細孔容積、及び比表面積ともに変化の少ない、構造的に安定な状態を有する。そして、本発明の「含水シリカゲル」とは「シリカヒドロゲル」が脱水される過程において、もはや、細孔容積の減少が生じなくなつた状態、すなわち、強固なコロイド粒子三次元網目構造（シリカキセロゲル構造）が形成され、なお且つ、含水している状態から「シリカキセロゲル」に至る手前の含水状態のシリカゲルまでを有する。要するに、本発明の含水シリカゲルはシリカキセロゲルの構造をもつた含水状態のシリカゲルである。このように、シリカゲルは微妙に構造物性が異なるものであるが、本発明の場合には、上記の特性値を有する含水シリカゲルのみが選択的に優れた効果を発揮するものである。

本発明の含水シリカゲルは吸着容量の観点から表面積、物質拡散の観点から細孔径及び細孔容積

(4)

特公 平3-27483

7

8

を厳密に制御する為にシリカヒドロゲルからシリカキセロゲルに脱水していく過程に於いて含水率を7～20wt%に制御することを特徴としているが、シリカヒドロゲル等の含水物質において、微生物が付着すると、その微生物が増殖成長することが懸念され、ビールへ添加した場合、ビールを汚染する可能性がある。一般に、含水物質において、微生物の増殖成長の可能性を表わす指標として、AW値 (Activity of Water) が知られており、微生物には増殖可能な固有のAW値の範囲があるが、その下限値以下であれば他の因子が最適であつても増殖することはできない。例えば、大腸菌ではAW下限値は0.96であり、酵母ではAW下限値は0.99であり、カビではAW下限値は0.80であることが知られている。シリカゲルの場合、例えば含水率が80wt%ではAW値は0.97以上であり、40wt%ではAW値は0.86であり、20wt%ではAW値は0.63である。従つて、この微生物固有のAW下限以下にシリカゲルの含水率を抑える事により微生物の増殖を阻止する事ができるのである。一方、この微生物の繁殖を抑える別の方法としてシリカゲル班を極端に低く保つことが知られているが、ビールとこのような低級シリカゲルが接触した際、酸性物質が溶出しビールの風味が損なわれるという欠点を持つるので実用的ではない。本発明の含水シリカゲルは含水率が7～20%であり、AW値は0.82以下であることより、ビール処理に於いて微生物によるビールの汚染を生じることなく、また、PHによる風味の劣化を起こすことなく極めて優れた効果を發揮するものである。本発明の特定の物性値を有する含水シリカゲルは、シリカ業界において公知の方法により調製する事ができる。すなわち、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等のケイ酸アルカリ金属塩及び、ケイ酸アンモニウム等のケイ酸アルカリ水溶液と硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、又は、酢酸等の有機酸の水溶液を均一に混合する事によって生成するシリカゾルを、沈殿物が形成されない条件下でゲル化し、シリカヒドロゲルとした後、水可溶性塩を水洗にて除去し、必要とあれば、熟成を行つた後、加熱空気又は、加熱水蒸気等により所定の含水量まで脱水した後、粉碎による粒度調整を行うか、あるいは、逆に、粉碎による粒度調整の後、脱水を行うか、あるいは、脱

水と粒度調整を同時にを行う事により調製する事ができる。脱水の方法としては、オープン乾燥、バンド乾燥、ロータリーキルン乾燥、高周波乾燥等のいずれか又は、他の公知の方法を用いる事ができ、又、粉碎の方法としては、セールミル、ガーリミル、ハンマーミル、自由粉碎機、ジェットミル等のいずれか、又は他の公知の方法を用いる事ができ、更には、粉碎と脱水を同時にを行う方法としては、上述粉碎法と加熱空気又は、加熱水蒸気を組み合せた方法等又は、他の公知の方法を用いる事ができる。但し、含水シリカゲル粒子個々の均一性を考慮するならば、粉碎と脱水を同時にを行う方が好適である。

なお、シリカヒドロゲルから生成液等の水可溶物を水洗処理により除去する際としては、PH8～10の不純物を含まない清浄な水を使用することが重要であり、これによつて本発明の含水シリカゲルは、5%水懸濁液とした場合のPHが6.0～8.0となるので、水可溶物（昭和58年8月27日官報（特外第14号）告示食品添加物の成分規格、二酸化ケイ素、純度試験(1)水可溶物の項参照）は、25mg以下とビール処理に極めて好適なものとする事ができる。すなわち、ビール処理に使用されるシリカゲルのPHは極端に低い場合、例えばPH2～3又は、極端に高い場合例えば、PH9～10の場合、ビール中にそれに相当する酸成分又は、アルカリ成分がシリカゲルより溶出する事を意味し、ビール独特の風味を損うという問題を生ずる。微細化された含水シリカゲルの粒子径分布範囲に関しては、ビールとの接觸時間、更には、含水シリカゲルとビールの分離方法により適時、最適な粒子径に調整すればよいが、好ましくは、1～100μmである。

本発明では球状シリカゲルを得るための操作法は公知法に従つて実施することができる。例えば、特公昭48-13834では、ケイ酸アルカリ水溶液と酸溶液の混合によって生じたシリカゾルを気相媒体、例えば、空気中に分散放出し、飛しよう中にゲル化し、球状シリカゲルを製造する事が開示されている。更に特公昭58-4112では、ケイ酸アルカリ水溶液と酸溶液の混合によって生じたシリカゾルを疎水性有機溶媒中に懸濁浮遊する事により球状シリカゲルを製造する事が開示されている。かかる製造法による微小球状シリカヒドロゲ

ルの場合、水洗処理による生成塩の除去の後、スプレードライ又は、流動床乾燥等のいずれか、又は他の公知の方法で微粉砕する事なく、所定の含水量まで脱水し、含水シリカゲルとする事ができる。

本発明の含水シリカゲルは以上の如き、公知の方法により製造する事ができ、そのいずれの方法でもよいが、最終的に上記で規定した比表面積、細孔容積、平均細孔径、含水量及び、附有する含水シリカゲルとすることが必要である。

一方、ビールの一般的な製造方法は次の通りである。

- ① 粉砕した麦芽を湯と共に糖化槽に入れ、温度を45～55℃から順次75～80℃迄上げながら2～3時間かけて、麦芽中の澱粉を麦芽糖等の糖分やデキストリンに分解させる。
- ② 糖化を終了したもろみを濾過し、清澄な麦汁にし、もろみ中のエキス分をとりだす。
- ③ 濾過麦汁にホップを添加し、約1～2時間煮沸する。
- ④ 熟麥汁を濾糖槽に移し、熱凝固物を除去した後5～10℃に冷やす。
- ⑤ 冷えた麥汁に酵母を添加し、酸素を供給し酵母の増殖をうながす。
- ⑥ 10℃前後の温度で、約1週間酵酛させる（主酛酵）。
- ⑦ 0～-10℃程度の低温度で1～2ヶ月貯蔵タンクで後熟成。熟成させる。
- ⑧ ケイソウ土等で濾過した後、樽（缶或いは樽）詰する。

本発明である含水シリカゲルを使用するには、上述の⑦から⑧の間でビールと接触処理させるが、この操作は例えば、貯蔵タンク中のビールに対して含水シリカゲルを添加するか、もしくは滤過工程中でビール中にボディフィードさせる。この過程でビール中の混濁原因コロイド成分が、含

水シリカゲルにより吸着除去されるのである。なお、当然のことながら、接触処理後の含水シリカゲルはフィルターにより完全にビールから分離され、最終製品には殘留しない。

5 5 通常、含水シリカゲルの使用量はビール1ℓ当たり、0.3～1gである。また、含水シリカゲルとビールとの接触時間は例えば、滤過工程で使用する場合は5～30分程度である。この際の温度は通常、+5～-2℃程度である。

10 [効果]

このような接触処理により得られるビールは極めて安定性が良好であり、長期保存した場合でも、ビールの混濁が発生しない高品質のものである。また、ビール自体のその他の特性には全く影響がないので好ましい。

15 [実施例など]

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記述に制約されるものではない。

20 実施例1 比較例1～5及び参考例1

【含水シリカゲルの調製】

ケイ酸ナトリウム水溶液 [SiO₂20.0Wt%] と12規定硫酸とを強力せん断力を有する混合機中に一定量、投入し、過剰酸濃度1.0規定の均一なシリカゾルを調製し、次いで、該シリカゾルを室温で2時間、放置して十分な重合を行なわせゲル化し、均一透明な塊状シリカヒドロゲルを得。更にこのシリカヒドロゲルを第1表に示す洗浄液で水洗することにより、可溶性塩の除去及び熟成を行なつた。

その後、このシリカヒドロゲルを圆形熱風乾燥機において各々、所望の含水量になるように熱風乾燥し、次いで、空気ジェットミルにより微粉砕することにより第1表に示す各物性値を有する含水シリカゲルを回収した。

第 1 表

No.	洗浄液	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔 径(Å)	含水量 (wt%)	pH	平均粒径 (μm)
実1	水道水pH=7.5	679	0.97	67	7.3	7.7	11.6
比1	硫酸水pH=5.5	789	0.50	25	29.2	8.2	13.5
〃2	硫酸水pH=3.0	888	—	—	64.8	4.5	14.3

(6)

特公 平3-27483

11

12

No.	洗浄液	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔 径(Å)	含水量 (wt%)	pH	平均粒径 (μm)
#3	水道水pH=7.5	517	1.12	87	29.0	7.7	13.3
#4	同上	529	0.89	67	32.4	7.8	12.2
#5	アンモニア水pH=8.5	244	1.75	287	21.9	8.7	12.5

なお、本発明における含水シリカゲルの各物性値は下記のようにして求めた値である。

① 比表面積 (m²/g):

試料をメタノールに浸漬し、細孔内水分をメタノールに置換した後、180°Cでオープン乾燥し、表面蒸発吸着法（迅速表面積測定装置SA-1000 桑田科学器工業製）により決定した。

② 細孔容積 (ml/g):

試料をメタノールに浸漬し、細孔内水分をメタノールに置換した後、180°Cでオープン乾燥し、窒素吸着法 (R.W.Cranston, F.A.Inkley: *Adv. in Catalysis* 9 143(1957) 参照) により窒素相対圧0.993において決定した。

③ 平均細孔径 (Å): 次式により決定した。

平均細孔径 [dap]

$$= 40000 \times \text{細孔容積} [\text{Vol}] [\text{Å}] \\ \text{比表面積} [\text{As}]$$

(As: 比表面積 [m²/g])

④ 含水量 (Wt%):

試料を180°Cでオープン乾燥した後、次式により決定した。

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100$$

[Wt% Wet Base]

W1: 乾燥前の重量

W2: 乾燥後の重量

⑤ pH:

イオン交換水100ccに5gの試料を懸濁し、10分間攪拌後、pH電極により決定した。

⑥ 平均粒子径:

コールターカウンター法により求めた。乾燥液中の懸濁微粒子がアバチャヤー（細孔）を通過する際に生じる電気抵抗値変化より粒子径を測定する方法。(COULTER COUNTER MODEL TAII COULTER ELECTRONICS, INC.)

20 [ビールの安定化処理]

工場で主酵酛した直後の若ビールを、貯蔵タンクで-1°Cまで降温しながら1ヶ月貯蔴した後、このビールをケイソウ土通過する際に、上記で調製した各々の含水シリカゲルを、ビール1Lに対し0.5gの割合で加えて安定化処理を施した。このビールを瓶詰めし、安定性テストを実施したところ第2表に示す結果を得た。

なお、シリカゲルで処理した場合の他、参考のため、精製ペベイン2.5mg/l (蛋白分解活性500~600PU/l) で処理した（貯蔵タンクで添加）場合の結果も参考例として併記する。

第 2 表

分析項目	No.	実1	比1	比2	比3	比4	比5	参考例1
当量濃度 (EBCf.u.)	0.43	0.43	0.41	0.42	0.43	0.42	0.41	
50°C、2週間保存後濃度 (EBCf.u.)	0.44	0.47	0.45	0.44	0.47	0.46	0.50	
50°C、2週間保存後寒冷混濁 (EBCf.u.)	3.5	10.9	5.9	4.5	5.6	5.4	4.5	
全窒素 (mg/100g)	55.6	58.7	58.6	58.7	58.8	58.5	58.6	
ポリエチノール (mg/l)	137	140	137	135	138	138	139	
色度 (EBCu.)	7.2	7.5	7.5	7.4	7.2	7.5	7.5	
泡立ち (ml)	83	79	68	84	80	69	68	

分析項目	No.	実1	比1	比2	比3	比4	比5	参考例1
泡持ち	(秒)	177	179	147	170	196	149	122
ビール香味	参考例1と同等	同左	同左	同左	同左	同左	同左	—

なお、ビールの安定性テストは下記に示す方法に従つて実施した。

① 当日濁度： EBC法にしたがつて測定した。
処理後瓶詰した当日のビールを20°Cの温度で 10 ⑥ 色度：〃
濁度をヘイスメーターにより測定した。 ⑦ 泡立ち：
8°Cのビールをグラス上3cmの高さからグラスに注ぎ泡がグラス上端まで育成した時の泡量 (ml) をグラスの目盛りにより読みとつた。
③ 50°C 2週間保存濁度： 15 ⑧ 泡持ち：
処理後瓶詰したビールを50°Cの恒温槽に入れ、2週間保存して劣化を促進させた後、温度を20°Cとしてビールの濁度をヘイスメーターにより測定した。尚、50°Cで2週間保存した場合の劣化度は概ね20°Cで6ヶ月保存した場合に相当する。 ⑨ ビール香味：
含水シリカゲルで処理した試験ビールと対照ビール(精製ババインで処理)を新鮮時および保存後ペーテストまたはトライアングルテストで比較試験した。
【注】①～⑨の濁度単位(EBCf.u.)と肉眼で見た濁りの状態は次の関係にある。
実施例2比較例6～8及び参考例2
実施例1と同様に、一定の貯蔵期間を経たビールをケイソウ土通過する際に、実施例1で用いた含水シリカゲル、市販のシリカヒドロゲル、シリカキセロゲルをビール1Lに対して0.5gの割合で加えて安定化処理を施した場合のビールの安定性テスト結果を第3表に示す。なお、実施例1と同様に精製ババイン2.5mg/L(蛋白分解活性500～600PU/L)で処理(貯蔵タンクで添加)した場合の結果も参考例として併記する。なお第3表中のA社品、B社品、C社品の物性値は第3a表の通りである。

6～1 EBCf.u. 清澄 25 ⑩ 金型素：

6～2 〃 ごく僅かにはやつとした濁りがわかる。

6～3 〃 程く濁りがある。

6～4 〃 濁っている。

6～5 〃 濁りが著しい。

④ 金型素： キエルダール法により、ビール中のタンパク質を加水分解して窒素分を測定した。

⑤ ポリフェノール：

第 3 表

No.	実2	比6(シリカヒドロゲルA社品)	比7(シリカヒドロゲルB社品)	比8(シリカキセロゲルC社品)	参考例2(精製ババイン)
当日濁度 (EBCf.u.)	0.39	0.40	0.42	0.44	0.41
50°C、2週間保存後濁度 (EBCf.u.)	0.45	0.47	0.46	0.47	0.48
50°C、2週間保存後寒冷混濁(EBCf.u.)	2.27	3.78	6.80	6.71	3.81
全窒素 (mg/100g)	55.5	54.5	55.2	55.8	56.1

(8)

特公 平3-27483

15

26

No	実2	比6(シリカヒドロゲルA社品)	比7(シリカヒドロゲルB社品)	比8(シリカヒセロゲルC社品)	参考例2(精製ババイン)
ポリフェノール (mg/ℓ)	141	144	147	144	149
色度 (EBCa.)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.5
泡立ち (ml)	74	68	71	80	58
泡持ち (秒)	170	181	164	184	123
ビール香味	参考例2と同等	同左	同左	同左	—

第3a表

	A社品	B社品	C社品
比表面積 m^2/g	861	825	279
細孔容積 ml/g	1.66	2.09	1.31
平均細孔径 μ	77	101	188
含水率 %	63.1	52.4	9.3
粒子径 μm	11.8	15.5	5.08
pH	3.29	3.29	5.08

実施例3～16及び比較例9～11

工場で主酵母を終えた若ビールを採取し、酵母

第4表

No	比表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (μm)	pH	含水率 (wt%)	SASPLによる相対的 蛋白吸着性(注)
実3	572	15.0	7.5	8.7	100.0
84	714	27.6	7.3	9.4	90.0
85	673	27.4	7.3	10.7	97.7
86	660	27.0	7.6	12.4	101.8
87	639	14.2	7.3	13.0	101.0
88	620	22.0	7.3	9.0	100.7
89	604	19.0	7.2	8.4	100.0
810	600	14.3	7.5	9.4	102.4
811	595	14.0	7.7	8.8	101.2
812	580	15.1	7.5	9.1	100.0
813	565	14.0	7.7	8.8	101.0
814	553	14.5	7.4	8.8	98.4
815	543	13.8	7.5	8.7	100.1
816	530	12.7	7.4	8.3	92.6
比9	525	12.7	7.5	6.5	75.5

や懸濁液を除くため、ケイソウ土を加え攪拌しながら濾過した。この濾過ビールに第4表に示す物性値を示す含水シリカゲルをビール1ℓに対し15 0.5gの割合で添加し、20分間攪拌した後0.8μのメンブランフィルターで濾過し安定化処理を実施した。これらのビールにつきSASPLによる相対的蛋白吸着性能をしたところ、同表に示す結果を得た。

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

No.	比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	pH	含水量 (wt%)	SASPLによる相対的 蛋白吸着性能 ^{注1)}
#10	309	14.2	7.5	6.1	55.6
#11	市販シリカヒドロゲル(A社品)				63.0

【注】SASPL(飽和硫酸沈殿限界)による相対的蛋白吸着性能

ビール試料50mlを攪拌下、飽和硫酸溶液を滴下し、660nmでの濁度を連続的に観察し、濁度が急に増加し始めた時点までの飽和硫酸溶質量をそのビール試料のSASPLとする。(James, S. Hough, MBAA Technical Quarterly, 13, 34, [1978] 参照)

そして、実施例3のSASPL値を標準として下式によつて相対的蛋白吸着性能を求め、実施例3のものを「100.0」として相対値で示した。

$$\frac{S-B}{C-B} \times 100$$

S:供試シリカゲルで処理したビールのSASPL値

B:プランク(無処理ビール)のSASPL値

C:標準含水シリカゲル(実施例3)のSASPL値

以上の各表に示した結果より、本発明で特定する含水シリカゲルを用いた場合には、ビールの香味や泡立ち性を損なうことなく、特に、寒冷混濁を防止でき、また、蛋白吸着性能も良好であることが明らかである。

図面の簡単な説明

第1図はシリカヒドロゲルの脱水時における含水量と細孔容積との関係を示すグラフである。

(10)

特公 平 3-27483

第1図

(含水量-細孔容積)

